

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free

1. ☐ 2/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009592009

WPI Acc No: 1993-285555/199336

Related WPI Acc No: 1993-131430

XRAM Acc No: C93-127567

XRPX Acc No: N93-219542

New 2-(phenyl-imino)-pyrrole dyestuffs - used for mfg.  
thermal transfer recording materials and colour filters

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Inventor: MATSUOKA K; MIKOSHIBA H; SATO K; YAMAKAWA K

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5202305	A	19930810	JP 92197513	A	19920702	199336 B
US 5344933	A	19940906	US 92942835	A	19920910	199435
JP 2748210	B2	19980506	JP 92197513	A	19920702	199823

Priority Applications (No Type Date): JP 91294784 A 19911016; JP 91258739 A 19910911

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 5202305 A 38 C09B-055/00

US 5344933 A 42 C07D-471/04

JP 2748210 B2 38 C09B-055/00 Previous Publ. patent JP 5202305

Abstract (Basic): JP 5202305 A

2-Phenylimino-pyrrole dyestuffs of formula (I) are new. In (I)  
R1-R4=H or non-metallic substit., R5-R7=H or non-metallic substit.;  
X=-OH or -NR8R9, where R8 and R9=H, alkyl, aryl or heterocyclic gp.; R1  
and R2 and/or R2 and R8 and/or R8 and R9 and/or R9 and R3 and/or R3 and  
R4 and/or R5 and R6 and/or R6 and R7 may form a ring by binding with  
each other.

A thermal transfer dyestuff donating material obtd. by forming a  
dyestuff donating layer contg. thermal transfer dyestuff of at least  
one cpd. (I) or a mixt. of dyestuffs including at least one cpd. (I) on  
one surface of a base material is also claimed.

USE/ADVANTAGE - Cpd. (I) has a sharp absorption characteristic as  
a cyan dyestuff and good thermal fastness. It is used for mfg. thermal  
transfer recording materials and colour filters. The obtd. images have  
storage stability and the obtd. colour filters have good performance  
and stability.

Dwg. 0/10

Title Terms: NEW; PHENYL; IMINO; PYRROLE; DYE; MANUFACTURE; THERMAL;  
TRANSFER; RECORD; MATERIAL; COLOUR; FILTER

Derwent Class: E23; G05; P75; P83

International Patent Class (Main): C07D-471/04; C09B-055/00

International Patent Class (Additional): B41M-005/00; B41M-005/30;

B41M-005/38; G03C-007/30

File Segment: CPI; EngPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

☒ Select All

Format

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202305

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 9 B 55/00  
B 4 1 M 5/38

識別記号 庁内整理番号  
B 8619-4H  
8305-2H

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/ 26 1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数9(全38頁)

(21)出願番号 特願平4-197513

(22)出願日 平成4年(1992)7月2日

(31)優先権主張番号 特願平3-294784

(32)優先日 平3(1991)10月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 御子柴 尚

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 幸蔵

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 松岡 光進

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ピロールアゾメチン色素

(57)【要約】

【目的】安価で、光、熱、酸素、薬品、湿気などに対する安定性の優れた色素を提供する。画像形成用、フィルター用色素として優れた吸収特性を持った色素を提供する。優れた転写性を示し、優れた色相の画像を与える熱転写色素供与材料を提供する。

【構成】下記一般式(I)で表わされるピロールアゾメチン色素。下式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素原子あるいは、非金属の置換基を表わす。Xは、-OHあるいは、-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>を表わす。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、水素原子、あるいは、非金属の置換基を表わす。一般式(I)

【化1】

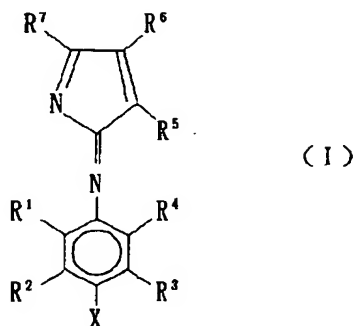


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表わされるピロールアゾメチン色素。

一般式 (I)

【化 1】

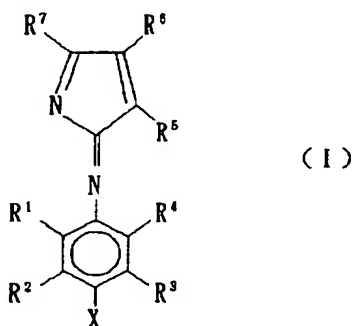


式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は各々独立に水素原子あるいは非金属の置換基を表わす。 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、各々独立に水素原子あるいは、非金属の置換基を表わす。 $X$ は、 $-OH$ あるいは、 $-NR^8$   $R^9$  を表わす。 $R^8$  および  $R^9$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。 $R^1$  と  $R^2$  および／又は、 $R^2$  と  $R^8$ 、および／又は  $R^8$  と  $R^9$  および／又は、 $R^9$  と  $R^3$  および／又は、 $R^3$  と  $R^4$  および／又は、 $R^5$  と  $R^6$  および／又は、 $R^6$  と  $R^7$  は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【請求項 2】  $R^5$ 、 $R^7$  の少くとも 1 つは、ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.40 以上の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アゾ基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、アシル基、ホスホリル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の下記一般式 (I) で表わされるピロールアゾメチン色素。

一般式 (I)

【化 2】



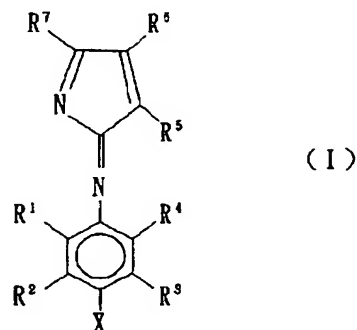
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項 1 と同義である。

【請求項 3】  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  のハメット置換基定数  $\sigma_p$  値の和が、1.00 以上 2.50 以下であることを

特徴とする請求項 1 に記載の下記一般式 (I) で表わされるピロールアゾメチン色素

一般式 (I)

【化 3】

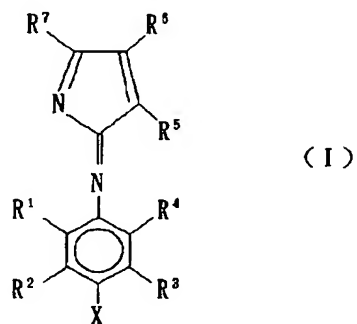


$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項 1 と同義である。

【請求項 4】  $R^5$  および  $R^7$  が、各々独立にハメット置換基定数  $\sigma_p$  値 0.40 未満の置換基であり、 $R^6$  がシアノ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わされることを特徴とする請求項 1 に記載の下記一般式 (I) で表わされるピロールアゾメチン色素

一般式 (I)

【化 4】

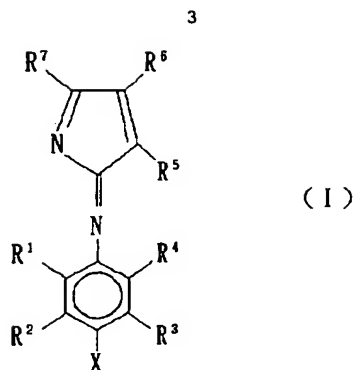


$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項 1 と同義である。

【請求項 5】 支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する熱転写色素供与材料において、該色素供与層が請求項 1 に記載の下記一般式 (I) で表わされるピロールアゾメチン色素を少くとも 1 種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

一般式 (I)

【化 5】

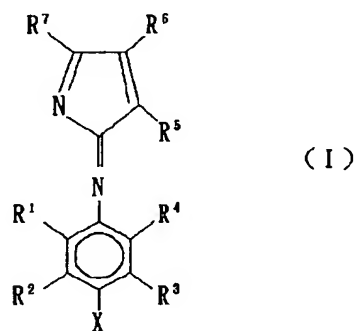


$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項1と同義である。

【請求項6】 支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する、熱転写色素供与材料において、該色素供与層が請求項2に記載の下記一般式(I)で表わされるピロールアゾメチンシアン色素を少なくとも1種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

一般式(I)

【化6】

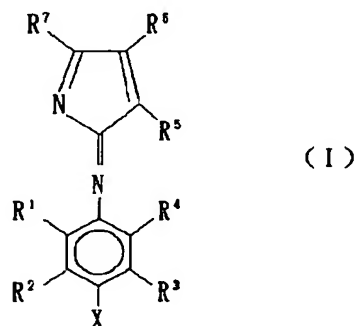


$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項2と同義である。

【請求項7】 支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する、熱転写色素供与材料において、該色素供与層が請求項3に記載の下記一般式(I)で表わされるピロールアゾメチンシアン色素を少なくとも1種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

一般式(I)

【化7】



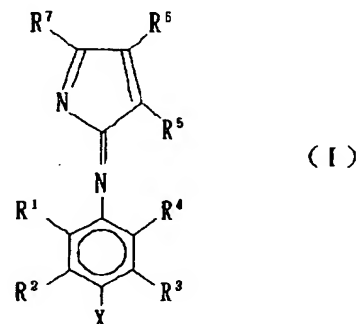
30

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項3と同義である。

【請求項8】 支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する、熱転写色素供与材料において、該色素供与層が請求項4に記載の下記一般式(I)で表わされるピロールアゾメチンシアン色素を少なくとも1種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

一般式(I)

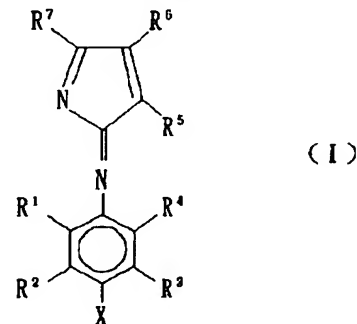
【化8】



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項4と同義である。

【請求項9】 該色素供与層が2種以上の色素の混合物を含有し、該色素混合物のうち少なくとも1つが一般式(I)で表わされるピロールアゾメチン色素であることを特徴とする請求項5に記載の熱転写色素供与材料。

【化9】



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は請求項1と同義である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた吸収特性を有し、光熱堅牢性が高いピロールアゾメチン色素、およびそれを含有する熱転写色素供与材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アゾメチン色素、特に p-ジアルキルアミノフェニル基がイミンの窒素原子に結合したアゾメチン色素は活性メチレン類やフェノール類と N、N-ジア

ルキル p-フェニレンジアミン類との酸化カップリング反応により形成され、しかも色調がイエロー、レッド、マゼンタ、ブルー、シアンと多岐に亙るためイエロー、マゼンタ、シアンの三色混合による減色法を用いるハロゲン化銀カラー写真感光材料における画像形成用色素として広く用いられてきている。フェノール類、ナフトール類や 2, 4-ジフェニルイミダゾール類等からはブルーないしシアン染料が形成され、5-ピラゾロン類、アシルアセトニトリル類、1H-ピラゾロ〔1, 5-a〕ベンズイミダゾール類、1H-ピラゾロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール類、1H-ピラゾロ〔2, 3-b〕-1, 2, 4-トリアゾール類等からはマゼンタないしブルー色素が形成され、アシルアセトアニリド類、ジアシルメタン類、マロンジアニリド類等からはイエロー色素が形成される。このような色素については特開昭 60-186567 号、同 63-145281 号及び同 63-113077 号などに記載がある。しかし、ピロール類から合成されるアゾメチン色素は従来全く知られていなかった。そのため、ピロールアゾメチン色素のピロール環上の置換基（本発明の  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ ）と色素物性（吸収極大、吸収波形）との関係についても全く知られていなかった。近年、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等新しいカラー画像形成方法が提案されるようになり、また一方ではエレクトロニックイメージングの発展と相俟って固体撮像管やカラー液晶テレビ用フィルターの需要が増大し、アゾメチン色素がカラー写真用のみならず様々なシステムあるいは商品において応用、検討されるようになった。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これら公知のアゾメチン色素は、吸収波形がブロードであったり、不要な吸収を有していたため、画像形成用又は、フィルター用の色素としては十分満足なものではなかった。又、熱、光、大気、酸素、湿気、薬品などに対して十分安定とはいえず、形成した画像の安定性や、フィルターの耐久性の点から問題があった。更に、従来公知のアゾメチン色素は、熱転写用色素として用いると、吸収波形がブロードであることや、不要な吸収を有すること以外に、熱移行し難いこと、光、熱、湿度、大気、酸素、薬品などに対する安定性が低いこと、画像の鮮鋭度が低下し易いこと、再転写し易いこと、熱転写色素供与材料を作り難いこと（溶解性が低いこと）、画像が経時でブリードしてしまうこと、などの欠点を持っていた。

【0004】本発明の目的は、色再現性のよい画像を与える、シャープな吸収波形を持ったアゾメチン色素、とくにシアン色素を提供することである。本発明の他の目的は、光、熱、大気、酸素、湿気、薬品などに対して十分安定なアゾメチン色素を提供することである。本発明の他の目的は、熱転写用色素として用いたときに、転写性（熱移行性）が良く、画像の安定性が高く、鮮鋭度が

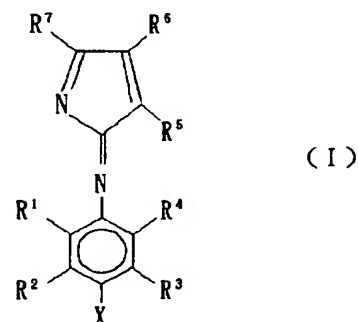
低下し難く、再転写し難く、熱転写色素供与材料を作り易い熱転写用の新規なアゾメチン色素を提供することである。本発明の目的は、経時安定性の優れた熱転写色素供与材料を提供することである。本発明の他の目的は、新規なピロールアゾメチン色素を用いた、従来公知の色素を用いた熱転写色素供与材の欠点を解決した、熱転写色素供与材料を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、下記一般式（I）で表わされるピロールアゾメチン色素によって達成された。

#### 【0006】

##### 【化10】



【0007】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は水素原子あるいは非金属の置換基を表わす。X は、 $-OH$  あるいは、 $-NR^8R^9$  を表わす。 $R^8$  および  $R^9$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、水素原子あるいは、非金属の置換基を表わす。 $R^1$  と  $R^2$  および／又は、 $R^2$  と  $R^8$ 、および／又は  $R^8$  と  $R^9$  および／又は、 $R^9$  と  $R^3$  および／又は、 $R^3$  と  $R^4$  および／又は、 $R^5$  と  $R^6$  および／又は、 $R^6$  と  $R^7$  は、互いに結合して環構造を形成してもよい。ただし、 $R^5$ 、 $R^6$  でベンゼン環を形成するものはのぞく。

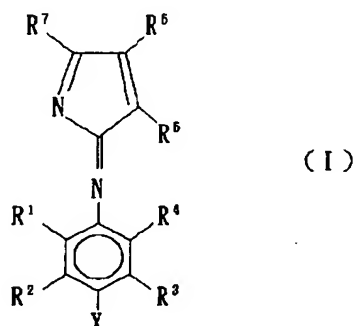
【0008】そして、その中でも、 $R^5$ 、 $R^7$  の少くとも 1 つがハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.40 以上のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アゾ基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、アシル基、ホスホリル基を有する色素が吸収波形がシャープで、好ましい。更に好ましくは、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  のハメット置換基定数  $\sigma_p$  値の和が 1.00 以上 2.50 以下のピロールアゾメチン色素は、吸収極大波長が十分長波でシアン色素として用いることができる。また、 $R^5$ 、 $R^7$  が共に、ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.40 未満の置換基である色素において、 $R^6$  がシアノ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ

カルボニル基であるものは、シアン色を呈する。

【0009】更に、支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する、熱転写色素供与材料において、該色素供与層が下記一般式(1)で表わされるピロールアゾメチン色素を少くとも1種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料によって構成された。

【0010】

【化11】

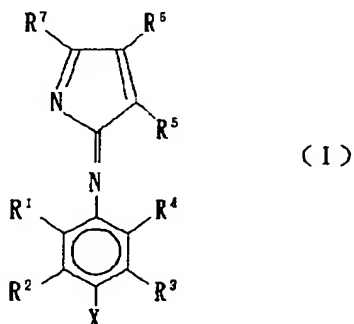


【0011】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は前記したものと同義である。

【0012】更に、下記の熱転写色素供与材料によってより好ましく達成された。支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する、熱転写色素供与材料において、該色素供与層が下記一般式(1)で表わされるピロールアゾメチンシアン色素を少くとも1種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

【0013】

【化12】



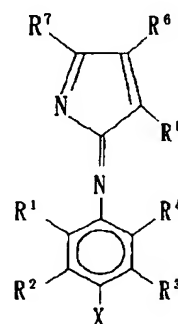
【0014】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ は前記したものと同義である。ただし、 $R^5$ 、 $R^7$ の少くとも1つは、ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.40以上のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アゾ基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、アシル基、ホスホリル基である。更に好ましくは、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が1.00以上2.50以下であるピロールアゾメチン色素を含有する熱転写色

素供与材料である。更に、 $R^5$ 、 $R^7$ は、共にハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.40未満の置換基で、 $R^6$ がシアノ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基の色素を含有する熱転写色素供与材料も好ましい。

【0015】ここで、ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。更に、該色素供与層に含有される色素が2種以上の色素の混合物であって、そのうちの少くとも1つが一般式(1)で表わされるピロールアゾメチン色素である熱転写色素供与材料によって、供与材料の経時安定性や、受像紙上の画像の安定性が改良される。

【0016】

【化13】



【0017】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は前記したものと同義である。

【0018】以下に一般式(1)について詳しく述べる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、各々独立に、水素原子又は非金属の原子団を表わす。

【0019】その好ましい具体例としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~30、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ドデシル、2-クロロエチル)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、イソプロポキシ)、ハロゲン原子(例えば臭素、フッ素、塩素)、アシルアミノ基[好ましくは炭素数1~30のアルキルカルボニルアミノ基(例えばホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、シアノアセチルアミノ)、好ましくは炭素数7~30のアリールカルボニルアミノ基(例えばベンゾイルアミノ、p-トルイルアミノ、ペンタフルオロベンゾイルアミノ、m-メトキシベンゾイルアミ

ノ)」、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～30、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、シアノ基、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、メタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、N-メチルメタンスルホニルアミノ)、カルバモイル基[好ましくは炭素数2～30のアルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、シクロペンチルカルバモイル、シクロヘキシルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、クロロエチルカルバモイル、シアノエチルカルバモイル、エチルシアノエチルカルバモイル、ベンジルカルバモイル、エトキシカルボニルメチルカルボニル、フルフリルカルボニル、テトラヒドロフルフリルカルバモイル、フェノキシメチルカルバモイル、アリルカルバモイル、クロチルカルバモイル、プレニルカルバモイル、2,3-ジメチル-2-ブテニルカルバモイル、ホモアリルカルバモイル、ホモクロチルカルバモイル、ホモプレニルカルバモイル)、好ましくは炭素数7～30のアリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル、p-トルイルカルバモイル、m-メトキシフェニルカルバモイル、4,5-ジクロロフェニルカルバモイル、p-シアノフェニルカルバモイル、p-アセチルアミノフェニルカルバモイル、p-メトキシカルボニルフェニルカルバモイル、m-トリフルオロメチルフェニルカルバモイル、o-フルオロフェニルカルバモイル、1-ナフチルカルバモイル)、好ましくは炭素数4～30のヘテリルカルバモイル基(例えば2-ピリジルカルバモイル、3-ピリジルカルバモイル、4-ピリジルカルバモイル、2-チアゾリルカルバモイル、2-ベンズチアゾリルカルバモイル、2-ベンズイミダゾリルカルバモイル、2-(4-メチルフェニル)-1,3,4-チアジアゾリルカルバモイル)」、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～30、例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルアミノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～30、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、ヒドロキシ基、アミノ基(好ましくは炭素数0～30、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、例えばフェニル、m-アセチルフェニル、p-メトキシフェニル)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数3～30、例えば2-ピリジル、2-フリル、2-テトラヒドロフリル)、ニトロ基、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30、例えばフェノキシ、p-メトキシフェノキシ、o-クロロフェノキシ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数0～30、例えばメチルスルファモイルアミノ、ジメチルスルファモイル

アミノ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～30、例えばフェニルチオ、p-メトキシフェニルチオ、o-クロロフェニルチオ)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～30、例えばメタンスルホニル、p-トルエンスルホニル)、アシル基(好ましくは炭素数1～30、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル、p-トルイル)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数3～30)、アゾ基(好ましくは炭素数3～30、例えばp-ニトロフェニルアゾ)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～30、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3～30、例えばトリメチルシロキシ)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～30、例えばフェノキシカルボニル)、イミド基(好ましくは炭素数4～30、例えばフタルイミド)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数3～30)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～30、例えばジエチルアミノスルフィニル)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0～30、例えばジアミノホスホリル)、カルボン酸基(そのナトリウム塩、カリウム塩も含む)、スルホン酸基(そのナトリウム塩、カリウム塩も含む)が挙げられる。

【0020】 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の中で好ましいものは、水素原子である。 $R^1$  の中で好ましいものは、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、炭素数1～30のアシルアミノ基、炭素数1～30のスルホニルアミノ基、炭素数1～30のアミノカルボニルアミノ基、炭素数2～30のアルコキシカルボニルアミノ基である。その中でも、 $R^1$  は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が最も好ましい。

【0021】 $X$ は-OH又は-NR<sup>8</sup> R<sup>9</sup>を表わす。R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は、各々独立に、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1～20、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、エトキシエチル、2-フェニルエチル、2-シアノエチル、シアノメチル、2-クロロエチル、3-ブロモプロピル、2-メトキシカルボニルエチル、3-エトキシカルボニルプロピル、2-(N-メチルアミノカルボニル)エチル、3-(N, N-ジメチルアミノカルボニル)プロピル、2-アセチルアミノエチル、3-(エチルカルボニルアミノ)プロピル、2-アセチルオキシエチル、アリル、ホモアリル、プレニル、n-ドデシル)、アリール基(好ましくは炭素数6～20、例えばフェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、2,4-ジクロロフェニル、p-ニトロフェニル、2,4-ジシアノフェニル、2-ナフチル)またはヘテロ環基(置換基を有するものを含む。好まし

11

くは炭素数3～20、例えば、下記化14で表わされる基)を表わす。

【0022】

【化14】

【0023】Xは-NR<sup>8</sup> R<sup>9</sup> が好ましい。

【0024】R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> の中で好ましいものは、炭素数1～20の置換又は無置換のよいアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、2-シアノエチル、2-アセチルオキシエチル、2-エトキシカルボニルエチル、2-メトキシエチル、アリル、ホモアリル、プレニル)である。また、R<sup>8</sup> とR<sup>9</sup> が結合して形成してもよい環としては、例えば、下記化15、16、17で表される基があり、また、R<sup>2</sup> とR<sup>8</sup> および/またはR<sup>3</sup> とR<sup>9</sup> が結合して形成してもよい環としては、例えば、下記化18、19、20で表される基があり、好ましい例として挙げることができる。

【0025】

【化15】



【0026】

【化16】



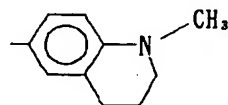
【0027】

【化17】



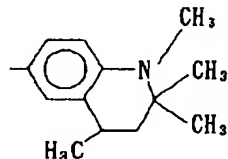
【0028】

【化18】



【0029】

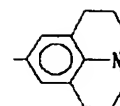
【化19】



【0030】

【化20】

12



【0031】R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> およびR<sup>7</sup> は、水素原子又は非金属の置換基を表わす。

【0032】R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> およびR<sup>7</sup> の具体例としては、水素原子、アリール基(好ましくは炭素数6～30、例えばフェニル、m-アセチルアミノフェニル、p-メトキシフェニル)、アルキル基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、n-ドデシル)、シアノ基、アシル基(好ましくは炭素数1～30、例えばアセチル、ピバロイル、ベンゾイル、フロイル、2-ピリジルカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、n-オクチルカルバモイル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～30、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～30、例えばフェノキシカルボニル、p-メトキシフェノキシカルボニル、m-クロロフェノキシカルボニル、o-メトキシフェノキシカルボニル)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～30のアルキルカルボニルアミノ基(例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、シアノアセチルアミノ)、好ましくは炭素数7～30のアリールカルボニルアミノ基(例えば、ベンゾイルアミノ、p-トルイルアミノ、ペンタフルオロベンゾイルアミノ、m-メトキシベンゾイルアミノ)、好ましくは炭素数4～30のヘテリルカルボニルアミノ基(例えば、2-ピリジルカルボニルアミノ、3-ピリジルカルボニルアミノ、フロイルアミノ))、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～30、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、メトキシエトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～30、例えばフェノキシカルボニルアミノ、p-メトキシフェノキシカルボニルアミノ、p-メチルフェノキシカルボニルアミノ、m-クロロフェノキシカルボニルアミノ、o-クロロフェノキシカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルアミノカルボニルアミノ、エチルアミノカルボニルアミノ、アニリノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルアミノスルホニルアミノ、エチルアミノスルホニルアミノ、アニリノスルホニルアミノ)、アミノ基(アニリノ基、第4



アミノ基を含む、好ましくは炭素数0～30、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、*n*-ブチルアミノ、アニリノ)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、メトキシエトキシ、*n*-ドデシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30、例えばフェノキシ、*m*-クロロフェノキシ、*p*-メトキシフェノキシ、*o*-メトキシフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3～30、例えばトリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、セシルジメチルシリルオキシ、フェニルジメチルシリルオキシ)、ヘテリルオキシ基(好ましくは炭素数3～30、例えばテトラヒドロピラニルオキシ、3-ピリジルオキシ、2-(1, 3-ベンゾイミダゾリル)オキシ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ブチルチオ、*t*-ブチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～30、例えばフェニルチオ)、ヘテリルチオ基(好ましくは炭素数3～30、例えば2-ピリジルチオ、2-(1, 3-ベンゾオキサゾリル)チオ、1-ヘキサデシル-1, 2, 3, 4-テトラゾリル-5-チオ、1-(3-N-オクタデシルカルバモイル)フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾリル-5-チオ)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数3～30、例えば2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル、2-フラニル、2-ピリジル、3-ピリジル)、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～30、例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～30、例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アゾ基(好ましくは炭素数3～30、例えば

*p*-ニトロフェニルアゾ)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～30、例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～30、例えばメチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ)、イミド基(好ましくは炭素数4～30、例えば、こはく酸イミド、フタルイミド)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～30、例えばジエチルアミノスルフィニル)、ホスホリル基(好ましくは炭素数0～30、例えばジアミノホスホリル)、カルボン酸基(その塩を含む)、スルホン酸基(その塩を含む)などが挙げられる。 $R^5$  と  $R^6$  とでベンゼン環を形成するものは除く。

【0033】本発明の色素は、 $R^5$ 、 $R^7$ の少なくとも1つが、ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.40以上の置換基であることが好ましい。例えば、ハロゲン化アルキル基(炭素数1～20。例えばトリフロロメチル、ペンタフ

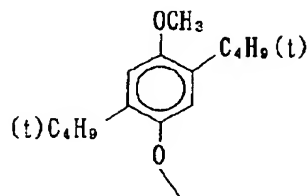
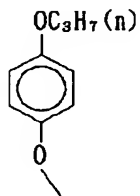
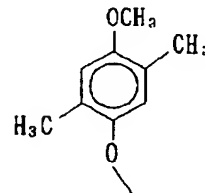
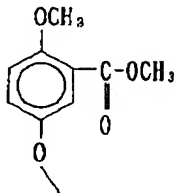
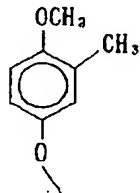
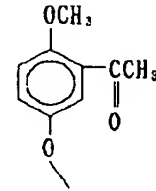
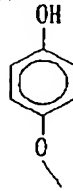
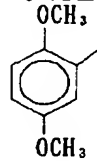
ロロエチル、ヘプタフロロプロピル)、シアノ基、スルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子で置換されたアリール基(炭素数6～20。例えば、ペンタフロロフェニル)、ヘテロ環基(炭素数2～20。例えば1-テトラゾリル)、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基で置換されたアミノ基(炭素数0～20。例えば、 $-N(CF_3)_2$ )、ハロゲン化アルキルチオ基(炭素数1～20。例えばトリフロロメチルチオ)、ハロゲン化アリールチオ基(炭素数6～20。例えば、ペンタフロロフェニルチオ)、カルバモイル基(炭素数1～20。例えば、トリフロロメチルアミノカルボニル)、スルファモイル基(炭素数0～20。例えば、メチルスルファモイル)、スルホニル基(炭素数1～20。例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トリエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(炭素数2～20。例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル)、アゾ基(炭素数2～20。例えば*m*-クロロフェニルアゾ、*p*-ニトロフェニルアゾ、イソチアゾリルアゾ)、アリールオキシカルボニル基(炭素数7～20。例えば、フェノキシカルボニル、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、スルフィニル基(炭素数1～20。メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、アシル基(炭素数1～20。例えばホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル)、ホスホリル(炭素数0～20。例えば $-PO(OC_3H_7)_2$ )が挙げられる。具体的な基の $\sigma_p$ 値を例示するとシアノ基0.66、ニトロ基0.78、アセチル基0.50、メトキシカルボニル基0.45、メタンスルホニル基0.72、 $CF_3$ 基0.54、カルバモイル基0.36である。好ましくは、シアノ基、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基、脂肪族・芳香族アシル基、パーフルオロアルキル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基であり、更に好ましくは、シアノ基、パーフルオロアルキル基、カルバモイル基である。

【0034】 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ の好ましい組み合わせは、 $R^5$ が、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、スルホニル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ は、各々独立に $\sigma_p$ 値0.40以上のハロゲン化アルキル基、シアノ基、スルホニル基、ニトロ基、ハロゲンで置換されたアリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、ハロゲン化アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アゾ基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、アシル基、ホスホリル基である。

【0035】本発明の色素は熱転写用途に用いるときは、色素の分子量が700以下になるように置換基が選択されることが好ましい。より好ましくは、分子量が600以下になるように選択される。

15

【0036】本発明の色素は、色素分子内に褪色を抑制する効果を持った原子団を有していてもよい。画像の堅牢性が高いことが求められる場合には特に好ましい。褪色を抑制する効果を持った原子団は、色素の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  のどの部位に結合していてもよい。褪色を抑制する効果を持



【0038】

【化22】

30

40

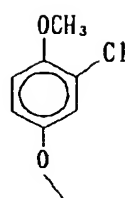
50

った原子団としては、特開平 3-205189 号明細書に記載のものすべてが使用可能である。褪色を抑制する効果を持った原子団の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれにより限定されるものではない。

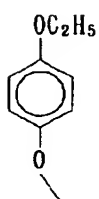
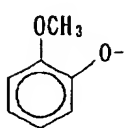
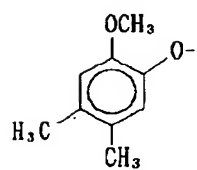
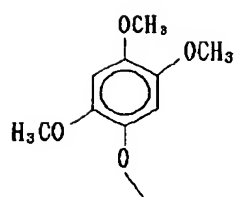
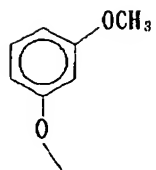
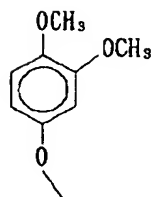
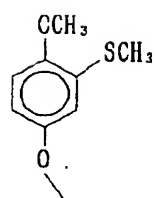
【0037】

【化21】

17



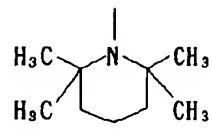
18



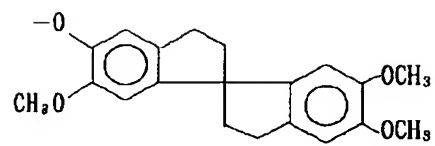
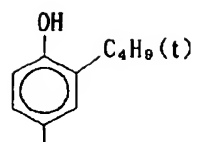
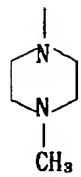
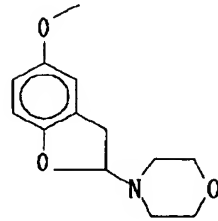
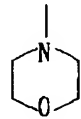
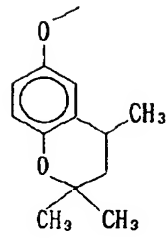
【0039】

【化23】

19



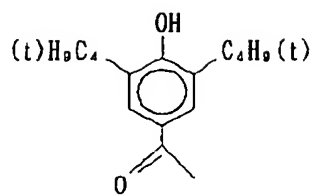
20



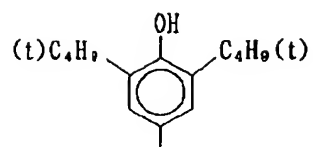
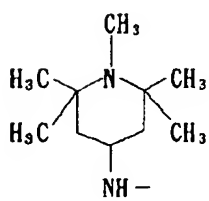
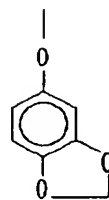
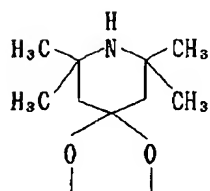
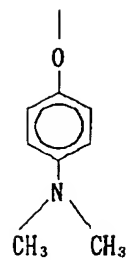
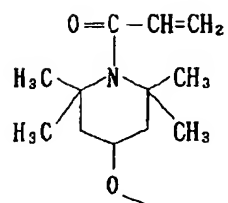
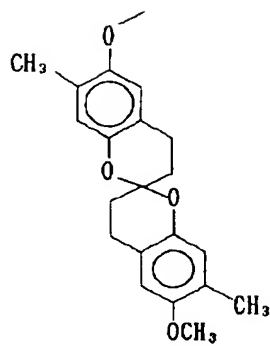
【0040】

【化24】

21



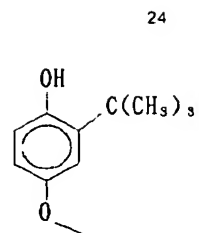
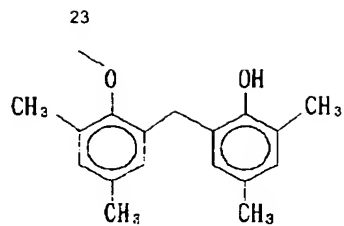
22



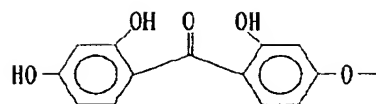
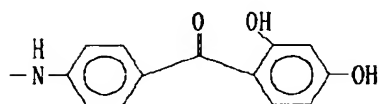
40

【化 2 5】

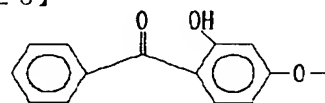
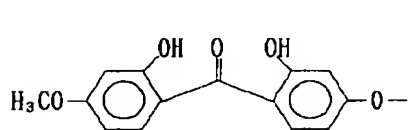
【0 0 4 1】



【0042】

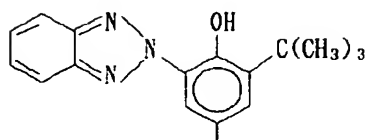
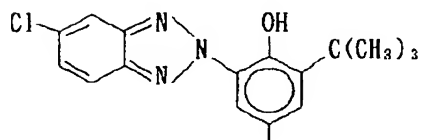


【化26】

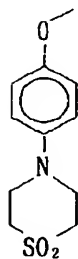
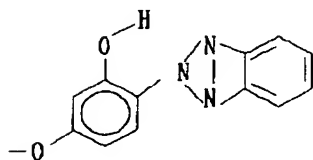
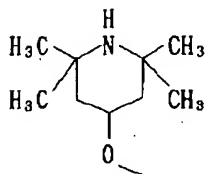
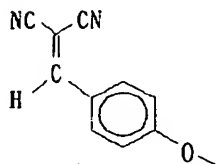
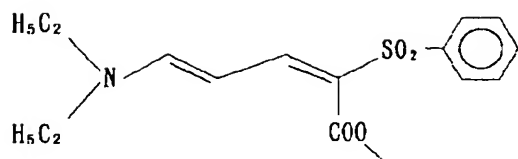


【0043】

【化27】



25



26

【0044】本発明の色素が熱移行性の色素として用いられるときには、置換基は、スルホン酸基（その塩）、カルボン酸基（その塩）ではないものから選択されることが好ましい。一方、本発明の色素がゼラチンや水などの親水性媒体中で用いられるときは、置換基としてスルホン酸基（その塩）、カルボン酸基（その塩）、アミノ基、水酸基を持つものが好ましい。

【0045】本発明の色素は、色素分子内に塩基性を示す原子団を有していてもよい。塩基性を示す原子団を有する色素は、受像層に酸性を示す原子団を持つ固定化剤を含有する受像紙と組み合わせて用いれば、経時でのボケの少ない画像を形成することが可能となる。それゆえ、経時での画像の鮮鋭度の低下が少ないことが要求される場合には、分子内に塩基性を示す原子団を有する本発明の色素は有用である。塩基性を示す原子団としては、第3アミン残基（3級アミノ基）が好ましい。

【0046】本発明の色素の具体例を記す。これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらによって本発明は、限定されない。

20 【0047】

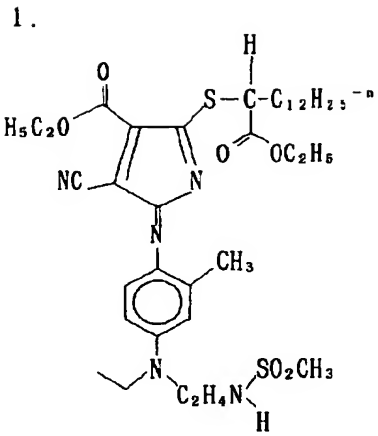
【化28】

30

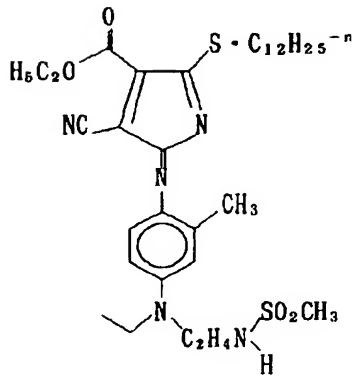
40

50

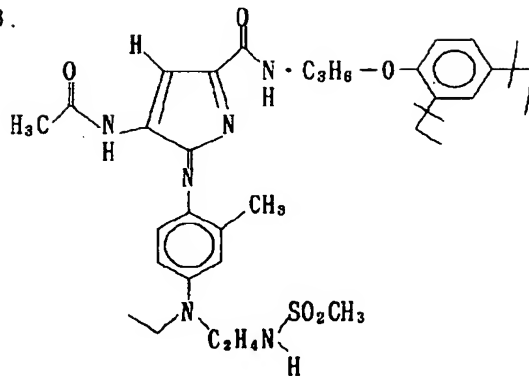
27



2.



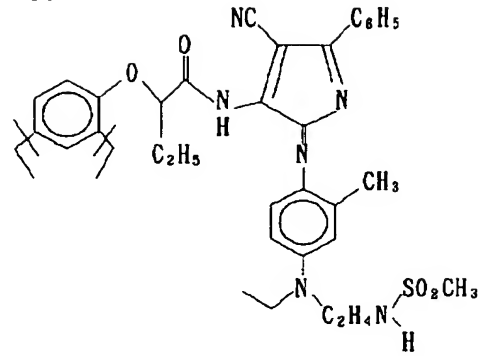
3.



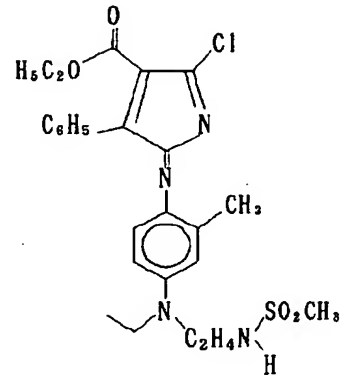
【0048】

28

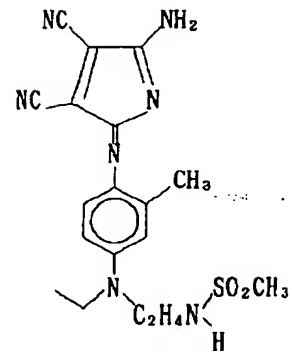
4.



5.

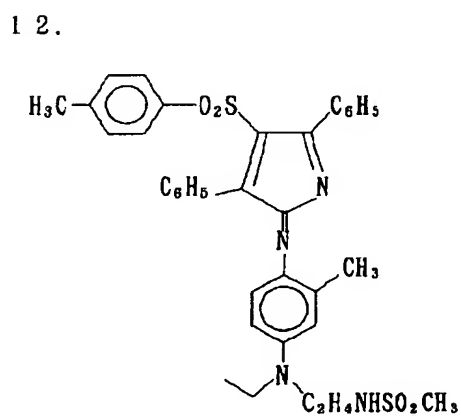
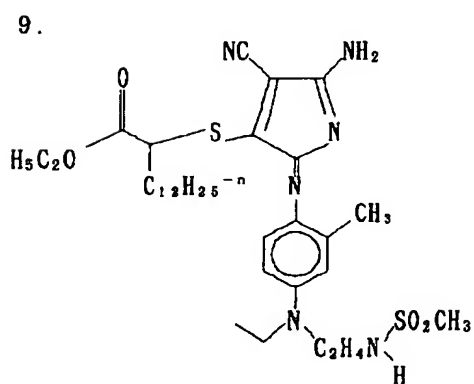
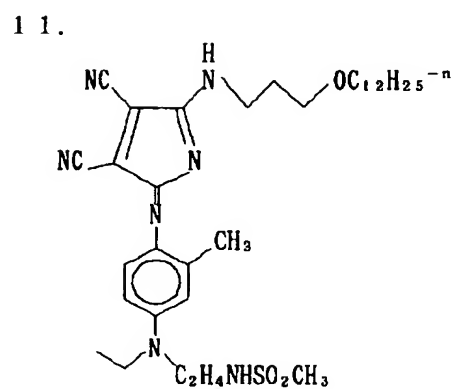
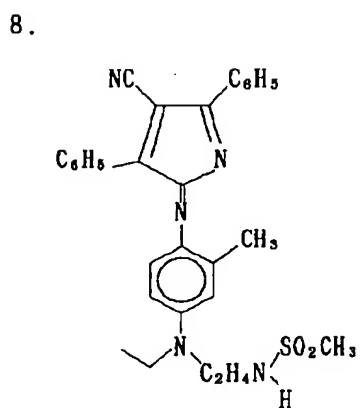
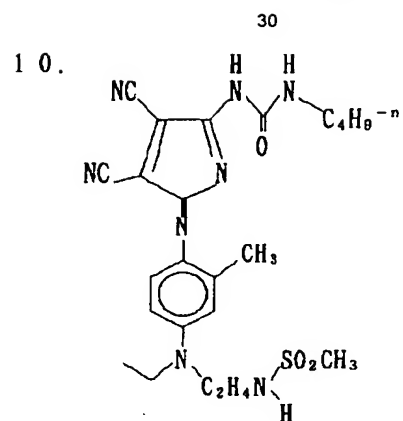
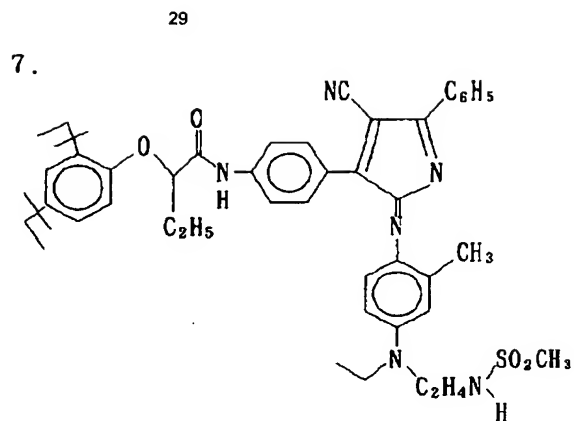


6.



【化29】

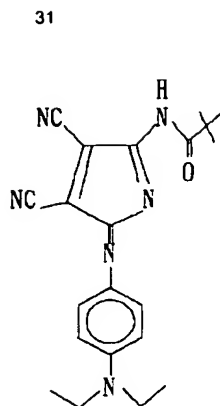




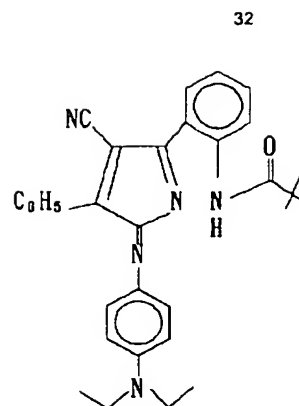
【0049】

【化30】

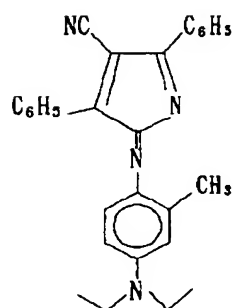
13.



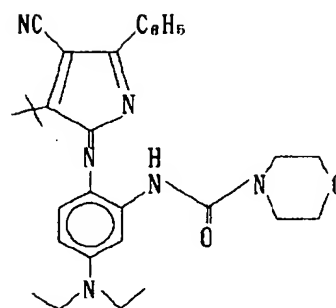
16.



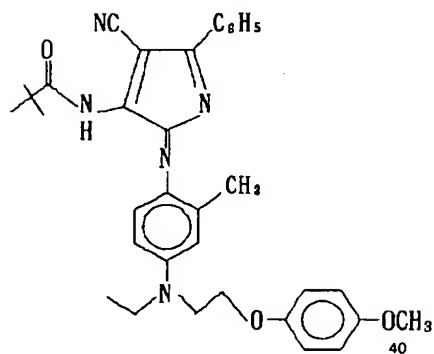
14.



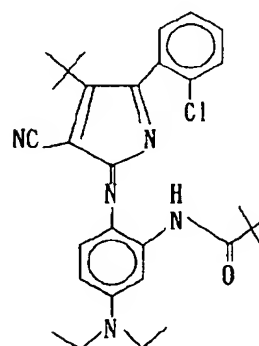
17.



15.



18.

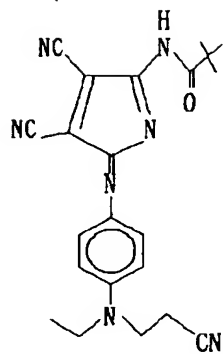


【0050】

【化31】

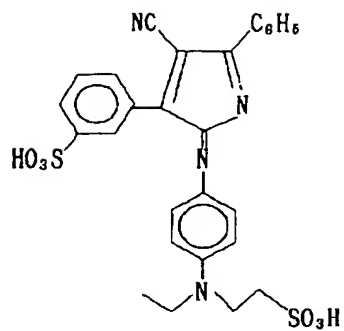
19.

33

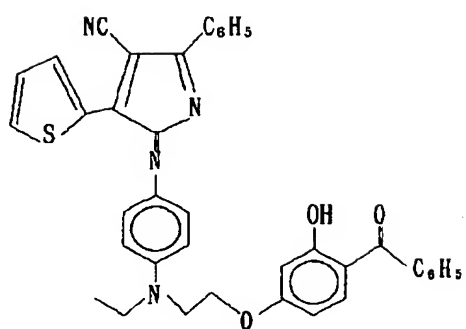


22.

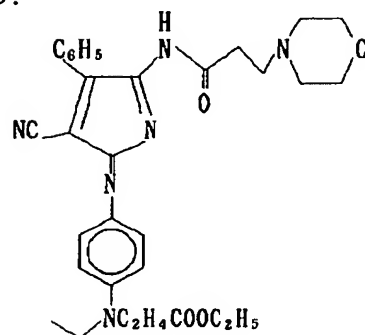
34



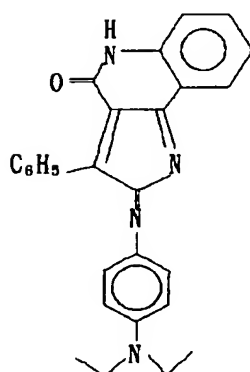
20.



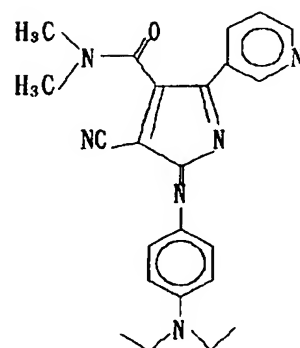
23.



21.



24.



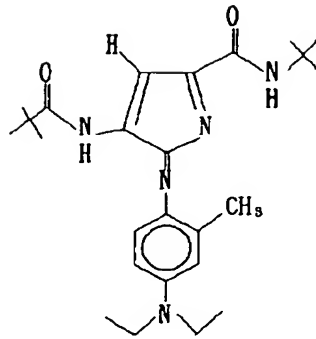
【0051】

40

【化32】

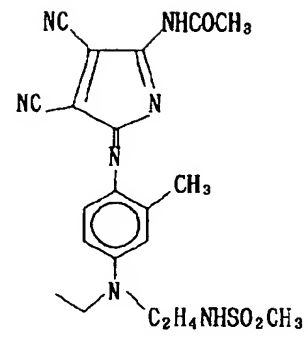
25.

35



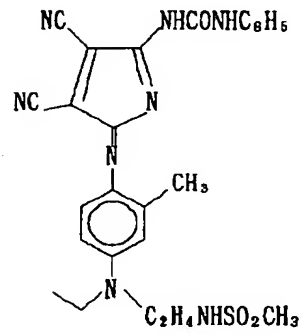
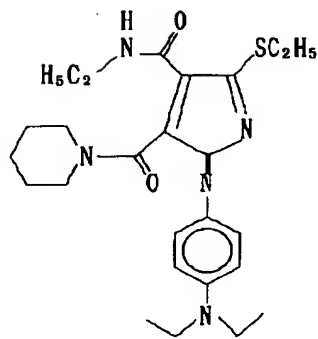
28.

36



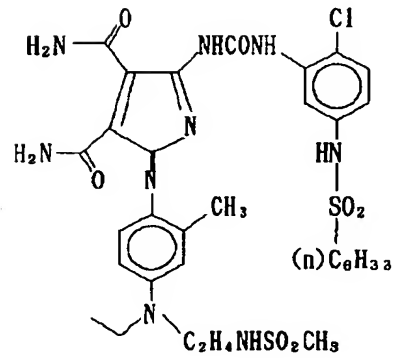
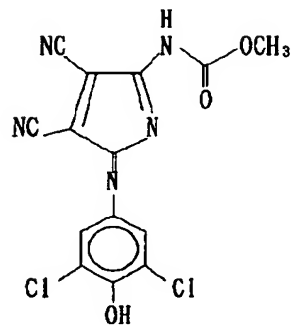
26.

29.



27.

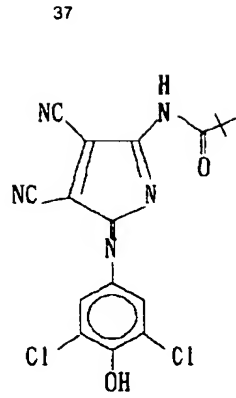
30.



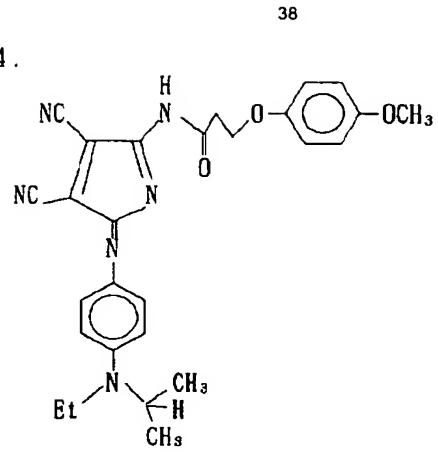
【0052】

【化33】

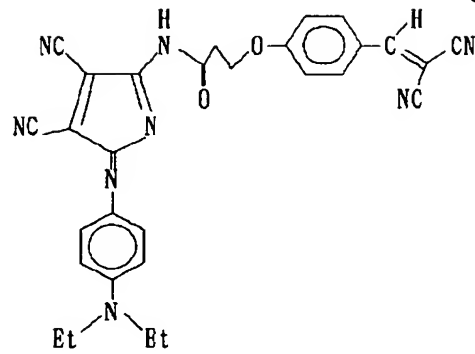
31.



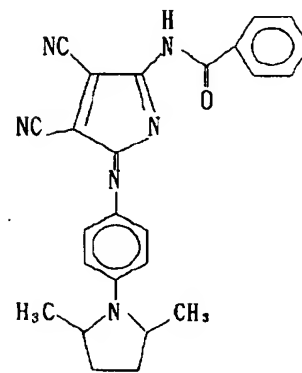
34.



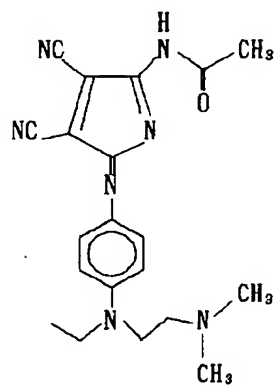
32.



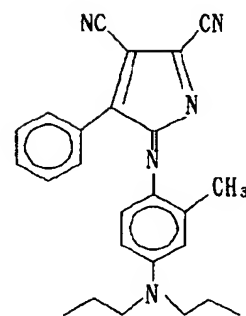
35.



33.



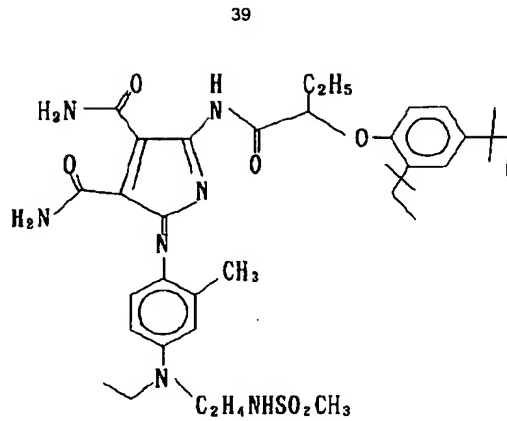
36.



【0053】

【化34】

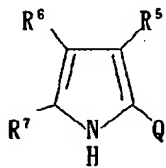
37.



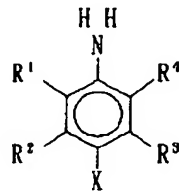
【0054】本発明の色素は、下記カプラーA、と下記  
発色現像薬Bとを酸化カップリングさせて合成する。

【0055】

【化35】



カプラーA



現像主薬B

10

20

30

40

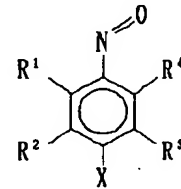
50

40

【0056】上式中、Qは、水素原子あるいは、カップ  
リング反応中に離脱する離脱基である。もちろん、カプ  
ラーAは、その互変異性体でもよい。あるいは、本発明  
の色素は、上記カプラーAと、下記化合物Cとを脱水縮  
合させて合成する。この場合Qは、水素原子である。

【0057】

【化36】



化合物 C

【0058】カプラーAは、数種の既知の方法によって  
合成できる。例えばTOSMIC誘導体と求電子性オレ  
フィンとの反応、アジリン化合物とβ-ジケトン、β-  
ケトニトリル等の反応を挙げることができる。

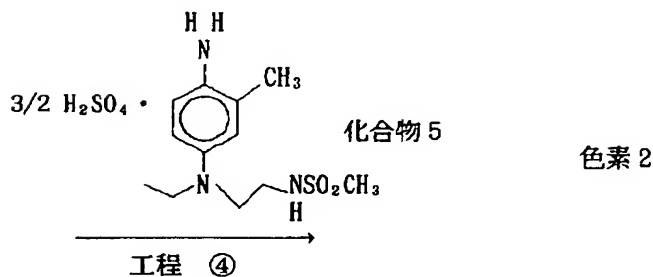
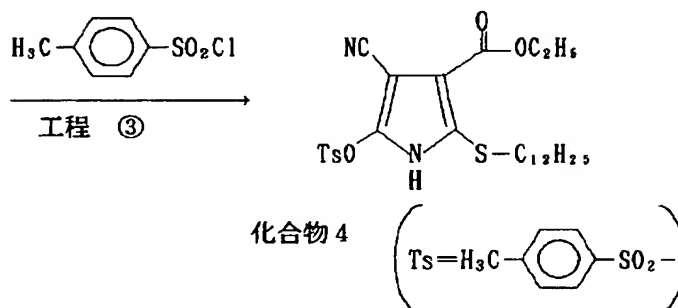
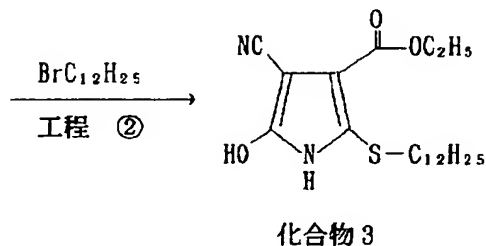
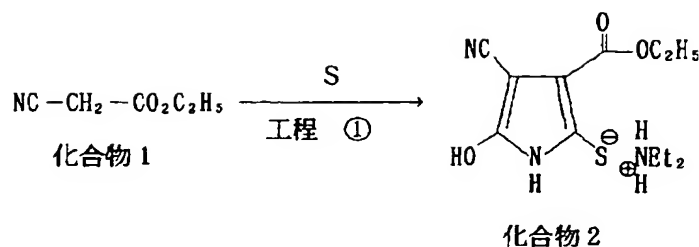
【0059】本発明の色素の合成例を示し、本発明を更  
に詳しく説明する。

【0060】

【化37】

41

42



## 【0061】(色素2の合成)

(工程①) 化合物1、92g、イオウ粉末19.2g、ジメチルホルムアミド60mlを室温で攪拌しているところへジエチルアミン60gを滴下した。徐々にイオウ粉末が溶解し、反応液はかっ色に変化した。10時間攪拌したところ、結晶が析出していたので、ろ過を行った。黄色の結晶として化合物2を90.0g得た。

【0062】(工程②) 化合物2、81.6g、ジメチルホルムアミド100ml、酢酸エチル400mlを室温で攪拌しているところへ、ノルマルドデカンブロミド88.3gを滴下した。完全に溶解しないので、更にジメ

チルホルムアミド150mlを加えた。3時間攪拌した後、水500ml、酢酸エチル500mlを加え、抽出を行った。有機層を2回水洗後、飽和食塩水で1回洗い、硫酸マグネシウムを用い乾燥を行った。ろ過後、溶媒をエバポレーターを用い、減圧留去した。化合物3を134.3g得た。放置しておいたところ結晶化した。

【0063】(工程③) 化合物3、10gとトリエチルアミン4.0ml、ジメチルホルムアミド30mlを室温で攪拌しているところへトシルクロリド5.52gを加えた。5時間攪拌後、水100mlと酢酸エチル100mlを加え抽出を行った。有機層を2回水洗した後、飽和食塩

水で1回洗った。硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過を行い、エバポレーターを用い、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて、精製を行い（ヘキサン：酢酸エチル＝10：3）、化合物4を10.65g得た。うす茶色の油状物であった。

【0064】（工程④）化合物4、2.0gと炭酸カリウム10gと水50mlと酢酸エチル50mlとメタノール5mlを室温で攪拌しているところへ、化合物5、2.0gと過硫酸アンモニウム1.0gを水10mlに溶かしたものを加えた。更にN-クロロコハク酸イミドを0.6

酢酸エチル中での吸収極大波長（nm）

色素1	660
色素2	655
色素4	601

色素5	582
色素6	641
色素28	658
色素29	677
色素30	639
色素31	629

【0066】ここで本発明の色素の置換基の $\sigma_p$ 値と酢酸エチルエステル中での吸収極大波長および半値巾につ

色素No.	$R^5$	$R^6$	$R^7$	$\sigma_p$ 値	吸収極大 (nm)	半値巾 (nm)
				$R^5, R^6, R^7$ の和		
1	0.66	0.45	0.10	1.21	660	65
2	0.66	0.45	0.03	1.14	655	69
4	0.00	0.66	-0.01	0.65	601	78
5	-0.01	0.45	0.23	0.67	582	82
6	0.66	0.66	-0.66	0.66	641	79
28	0.66	0.66	0.00	1.32	658	64
29	0.66	0.66	-0.24	1.08	677	79
30	0.36	0.36	-0.24	0.48	639	120
31	0.36	0.36	0.00	0.72	629	98

【0067】 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ の $\sigma_p$ 値の和が大きい程、本発明の色素の吸収は長波化し、同時にシャープ化する。 $\sigma_p$ 値の和が1.00以上である色素、1、2、28、29、は、そうでない色素と比較して吸収極大が長波でありシアン色素として十分な値である。又、半値巾も、十分小さく鮮やかな色相を呈していることがわかる。次に $R^5$ および $R^7$ に着目してみると、 $\sigma_p$ 値が0.40未満である色素4、5、30、31は、半値巾がそうでない色素と比較して大きく、ブロードな吸収であることがわかる。つまり、本発明の色素をシャープな色素とするためには、最低でも $R^5$ 又は $R^7$ を $\sigma_p$ 値が0.40以上の電子吸引性基にすることが必要であることがわかる。更に、 $R^5$ 、 $R^7$ ともに $\sigma_p$ 値が0.40未満であるが、 $R^6$ がシアノ基、アルコキシカルボニル

g加え30分間攪拌した。酢酸エチルを50mlと水50mlを加え抽出を行った。有機層を水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後、エバポレーターを用い、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、（ヘキサン：酢酸エチル＝1：1～5：6）1.73gの色素2の精製物を得た。

【0065】本発明の色素の物性値を示し、本発明の色素について説明する。

融点

ガム状の化合物である  
アモルファス状  
アモルファス状  
（110℃から徐々にガム化  
155℃で完全に溶解した。）

265℃でも溶解せず。

いてまとめて記す。

基である色素4、5は、やや短波ではあるもののシアンの色相を呈することがわかる。

【0068】本発明の熱移行性色素は、支持体上の色素供与層に含有させられ、熱転写色素供与材料とされ、熱転写方式の画像形成に用いられる。次に本発明の熱移行性色素を熱転写方式の画像形成に用いた場合について、以下に詳しく述べる。通常フルカラーの画像を構成するためには、イエロー、マゼンタ、シアン3色の色素が必要である。そこで、本発明のシアン色素又はマゼンタ色素として用い、他の2色を他の色素から選択して、フルカラーの画像形成を行うことができる。本発明の色素と他の色素を混合して用いる場合、その使用比率は任意の比率で良い。色像の色再現を改良する目的で、吸収極大波長が互いに異なる2種の色素を混合使用する場合に



は、混合して出来上がった吸収特性が、いわゆる画像形成用色素に要求されるブロッキング色素の吸収特性になるべく近くなるような色素混合比を選択すればよい。一方、色像の経時での保存性を改良する目的で、構造の互いに異なる2種の色素を混合使用する場合には、2種の色素の混合物の融点が最も低くなる混合比あるいは2種の色素の溶媒（例えば、酢酸エチル、メチルエチルケトンなど）に対する溶解度が最も高くなる混合比を選択すればよい。色再現の改良あるいは保存性の改良のどちらを目的としても、最も適した混合比は、通常重量比で1:3~3:1の範囲になることが多く、そのため色素の混合比としては重量比で1:3~3:1の範囲が好ましい。色素を3種以上混合する場合でも、上記の2種を混合する場合と同様に考えて、好ましい混合比を選択することができる。

【0069】本発明の熱移行性色素の使用法について述べる。熱転写色素供与材料はシート状または連続したロール状もしくはリボン状で使用できる。本発明のシアン色素やマゼンタ色素およびそれと組み合わせて用いられるイエローの各色素は、通常各々独立な領域を形成するように支持体上に配置される。例えば、イエロー色素領域、マゼンタ色素領域、シアン色素領域を面順次もしくは線順次に一つの支持体上に配置する。また、上記のイエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素を各々別々の支持体上に設けた3種の熱転写色素供与材料を用意し、これらから順次一つの熱転写受像材料に色素の熱転写を行うこともできる。本発明のシアン色素やマゼンタ色素およびそれと組み合わせて用いられるイエローの各色素は、各々バインダー樹脂と共に適当な溶剤に溶解または分散させて支持体上に塗布するか、あるいはグラビア法などの印刷法により支持体上に印刷することができる。これらの色素を含有する色素供与層の厚みは乾燥膜厚で通常約0.2~5 $\mu\text{m}$ 、特に0.4~2 $\mu\text{m}$ の範囲に設定するのが好ましい。色素の塗布量は0.03~1.0 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。その中でも、0.1~0.6 $\text{g}/\text{m}^2$ が更に好ましい。

【0070】上記の色素と共に用いるバインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高く、しかも加熱された場合に色素の移行を妨げないものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレー

ト、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。本発明においてこのようなバインダー樹脂は、例えば色素100重量部当たり約20~600重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0071】本発明において、上記の色素およびバインダー樹脂を溶解または分散するためのインキ溶剤としては、従来公知のインキ溶剤がいずれも使用できる。熱転写色素供与材料の支持体としては従来公知のものがいずれも使用できる。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙、セルロースエステル、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルホン、セロファン等が挙げられる。熱転写色素供与材料の支持体の厚みは、一般に2~30 $\mu\text{m}$ である。

【0072】サーマルヘッドが色素供与材料に粘着するのを防止するためにスリッピング層を設けてもよい。このスリッピング層はポリマーバインダーを含有したあるいは含有しない潤滑物質、例えば界面活性剤、固体あるいは液体潤滑剤またはこれらの混合物から構成される。色素供与材料には背面より印字するときにはサーマルヘッドの熱によるスティッキングを防止し、滑りをよくする意味で、支持体の色素供与層を設けない側にスティッキング防止処理を施すのがよい。例えば、①ポリビニルブチラール樹脂とイソシアネートとの反応生成物、②リン酸エステルのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、および③充填剤を主体とする耐熱スリップ層を設けるのがよい。ポリビニルブチラール樹脂としては分子量が6万~20万程度で、ガラス転移点が80~110 $^{\circ}\text{C}$ であるもの、またイソシアネートとの反応サイトが多い観点からビニルブチラール部分の重量%が15~40%のものがよい。リン酸エステルのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては東邦化学製のガファックRD720などが用いられ、ポリビニルブチラール樹脂に対して1~50重量%、好ましくは10~40重量%程度用いるとよい。耐熱スリップ層は下層に耐熱性を伴うことが望ましく、加熱により硬化しうる合成樹脂とその硬化剤の組合せ、例えばポリビニルブチラールと多価イソシアネート、アクリルポリオールと多価イソシアネート、酢酸セルロースとチタンキレート剤、もしくはポリエステルと有機チタン化合物などの組合せを塗布により設けるとよい。

【0073】色素供与材料には色素の支持体方向への拡

散を防止するための親水性バリアー層を設けることもある。親水性の色素バリアー層は、意図する目的に有用な親水性物質を含んでいる。一般に優れた結果がゼラチン、ポリ（アクリルアミド）、ポリ（イソプロピルアクリルアミド）、メタクリル酸ブチルグラフトゼラチン、メタクリル酸エチルグラフトゼラチン、モノ酢酸セルロース、メチルセルロース、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（エチレンイミン）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（ビニルアルコール）とポリ（酢酸ビニル）との混合物、ポリ（ビニルアルコール）とポリ（アクリル酸）との混合物またはモノ酢酸セルロースとポリ（アクリル酸）との混合物を用いることによって得られる。特に好ましいものは、ポリ（アクリル酸）、モノ酢酸セルロースまたはポリ（ビニルアルコール）である。

【0074】色素供与材料には下塗り層を設けてもよい。本発明では所望の作用をすればどのような下塗り層でもよいが、好ましい具体例としては、（アクリロニトリル／塩化ビニリデン／アクリル酸）共重合体（重量比14：80：6）、（アクリル酸ブチル／メタクリル酸-2-アミノエチル／メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）共重合体（重量比30：20：50）、線状／飽和ポリエステル例えばポスティック7650（エムハート社、ポスティック・ケミカル・グループ）または塩素化高密度ポリ（エチレンートリクロロエチレン）樹脂が挙げられる。下塗り層の塗布量には特別な制限はないが、通常0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>の量で用いられる。

【0075】本発明においては、熱転写色素供与材料を熱転写受像材料と重ね合わせ、いずれかの面から、好ましくは熱転写色素供与材料の裏面から、例えばサーマルヘッド等の加熱手段により画像情報に応じた熱エネルギーを与えることにより、色素供与層の色素を熱転写受像材料に加熱エネルギーの大小に応じて転写することができ、優れた鮮明性、解像性の階調のあるカラー画像を得ることができる。また褪色防止剤も同様に転写できる。加熱手段はサーマルヘッドに限らず、レーザー光（例えば半導体レーザー）、赤外線フラッシュ、熱ペンなどの公知のものが使用できる。この熱源にレーザーを用いる方法の場合は、熱転写色素供与材料に、レーザー光を強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの色素にその熱を伝達し、色素が熱転写受像材料に転写する温度まで加熱される。この吸収性材料は色素の下部に層を成して存在し、及び／又は色素と混合される。本プロセスの更に詳しい説明は、英国特許2,083,726A号に記載されている。上記のレーザーとしては、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金およびカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、又は750～870 nmの赤外域で放出するガリウムヒ素のような半導

体レーザー等の数種のレーザーが使用可能である。その中でも、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが好ましい。その具体例としては、例えばスペクトロダイオードラボ（Spectrodiode Labs）製のレーザーモデルSDL-2420-H2（登録商標）、またはソニー社製のレーザーモデルSLD-304v/w（登録商標）が挙げられる。

【0076】本発明において、熱転写色素供与材料は熱転写受像材料と組合せることにより、熱印字方式の各種プリンターを用いた印字、ファクシミリ、あるいは磁気記録方式、光磁気記録方式、光記録方式等による画像のプリント作成、テレビジョン、CRT画面からのプリント作成等に利用できる。熱転写記録方法の詳細については、特開昭60-34895号の記載を参照できる。

【0077】本発明の熱転写色素供与材料と組合わせて用いられる熱転写受像材料は支持体上に色素供与材料から移行してくる色素を受容する受像層を設けたものである。この受像層は、印字の際に熱転写色素供与材料から移行してくる熱移行性色素を受け入れ、熱移行性色素が染着する働きを有している熱移行性色素を受容しうる物質を単独で、またはその他のバインダー物質とともに含んでいる厚み0.5～50 μm程度の被膜であることが好ましい。熱移行性色素を受容しうる物質の代表例であるポリマーとしては次のような樹脂が挙げられる。

【0078】（イ）エステル結合を有するもの  
テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸などのジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基などが置換していてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールAなどの縮合により得られるポリエステル樹脂：ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレートなどのポリアクリル酸エステル樹脂またはポリメタクリル酸エステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；スチレンアクリレート樹脂；ビニルトルエンアクリレート樹脂など。具体的には特開昭59-101395号、同63-7971号、同63-7972号、同63-7973号、同60-294862号に記載のものを挙げることができる。また、市販品としては東洋紡製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130、花王製のATR-2009、ATR-2010などが使用できる。

（ロ）ウレタン結合を有するもの  
ポリウレタン樹脂など。

（ハ）アミド結合を有するもの  
ポリアミド樹脂など。

（ニ）尿素結合を有するもの

尿素樹脂など。

(ホ) スルホン結合を有するもの

ポリスルホン樹脂など。

(ヘ) その他極性の高い結合を有するもの

ポリプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂など。

上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体なども使用できる。

【0079】熱転写受像材料中、特に受像層中には、熱移行性色素を受容しうる物質として、または色素の拡散助剤として高沸点有機溶剤または熱溶剤を含有させることができる。高沸点有機溶剤および熱溶剤の具体例としては特開昭62-174754号、同62-245253号、同61-209444号、同61-200538号、同62-8145号、同62-9348号、同62-30247号、同62-136646号に記載の化合物を挙げることができる。熱転写受像材料の受像層は、熱移行性色素を受容しうる物質を水溶性バインダーに分散して担持する構成としてもよい。この場合に用いられる水溶性バインダーとしては公知の種々の水溶性ポリマーを使用しうるが、硬膜剤により架橋反応しうる基を有する水溶性のポリマーが好ましい。受像層は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層にはガラス転移点の低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤を用いて色素に対する染着性を高めた構成にし、最外層にはガラス転移点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで表面のベタツキ、他の物質との接着、転写後の他の物質への再転写、熱転写色素供与材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にすることが望ましい。受像層の厚さは全体で0.5~50μm、特に3~30μmの範囲が好ましい。2層構成の場合最外層は0.1~2μm、特に0.2~1μmの範囲にするのが好ましい。受像層は、所望により、色素固定剤を含有してもよい。色素固定剤としては、特開平3-83685号に記載されている媒染剤や特開平1-188391号に記載のものがいずれも使用可能である。特に、本発明の色素のXの部分が一OHであるとき、好ましい結果を得ることができる。

【0080】熱転写受像材料は、支持体と受像層の間に中間層を有してもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、多孔層、色素の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。色素の拡散防止層は、特に熱移行性色素が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の受像層のバインダーとして挙げた水溶性バインダ

一、特にゼラチンが好ましい。多孔層は、熱転写時に印加した熱が受像層から支持体へ拡散するのを防止し、印加された熱を有効に利用する役目を果たす層である。熱転写受像材料を構成する受像層、クッション層、多孔層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

【0081】熱転写受像材料に用いる支持体は転写温度に耐えることができ、平滑性、白色度、滑り性、摩擦性、帯電防止性、転写後のへこみなどの点で要求を満足できるものならばどのようなものでも使用できる。例えば、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系などの合成紙）、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙、セルロース繊維紙、ポリオレフィンコート紙（特にポリエチレンで両側を被覆した紙）などの紙支持体、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンメタクリレート、ポリカーボネート等の各種のプラスチックフィルムまたはシートとこのプラスチックに白色反射性を与える処理をしたフィルムまたはシート、また上記の任意の組合せによる積層体も使用できる。

【0082】熱転写受像材料には蛍光増白剤を用いてもよい。その例としては、K. Veenkatarama 編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチル系化合物、2,5-ジベンゾオキサゾールチオフェン系化合物などが挙げられる。蛍光増白剤は褪色防止剤と組み合わせて用いることができる。

【0083】本発明において、熱転写色素供与材料と熱転写受像材料との離型性を向上させるために、色素供与材料及び/又は受像材料を構成する層中、特に好ましくは両方の材料が接触する面に当たる最外層に離型剤を含有させるのが好ましい。離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固形あるいはワックス状物質：弗素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系、シリコン系、弗素系のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できるが、特にシリコンオイルが好ましい。シリコンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性等の変性シリコンオイルを用いることができる。その例としては、信越シリコン（株）発行の「変性シリコンオイル」技術資料の6~

18B頁に記載の各種変性シリコンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコンオイル（例えば信越シリコン（株）製：商品名X-22-3710）が有効である。

【0084】本発明に用いる熱転写色素供与材料および熱転写受像材料を構成する層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭61-199997号、同58-215398号等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。水溶性ポリマーの硬化には、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載の硬膜剤が使用に適している。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤。

【0085】ビニルスルホン系硬膜剤（N、N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234157号などに記載の化合物）が挙げられる。

【0086】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料には褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第3,533,794号など）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3,352,681号など）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭56-2784号など）、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同第4,245,018号第3～36欄、同第4,254,195号第3～8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号（27）～（29）頁、特開平1-75568号、特開昭63-199248号等に記載されている化合物がある。有用な褪色防止剤の例は特開昭62-215272号（125）～（137）頁に記載されている。受像材料に転写された色素の褪色を防止するための褪色防止剤は予め受像材料に含有させておいてもよい

し、色素供与材料から転写させるなどの方法で外部から受像材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

【0087】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。例えば、サポニン（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリアルエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類）、グリシドール誘導体（例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤：アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのカルボキシ基、スルホ基、フォスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン性界面活性剤：アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸あるいはリン酸エステル類、アルキルペタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤：アルキルアミン塩類、脂肪酸あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複数環第4級アンモニウム塩類、および脂肪酸あるいは複数環を含むフォスフォニウムあるいはスルホニウム塩類などのカチオン性界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。また、熱移行性色素を受容しうる物質、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭59-157636号の37～38頁に記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

【0088】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂など

の疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0089】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料にはマツト剤を用いることができる。マツト剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号(29)頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。

【0090】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説

熱転写色素供与層用塗料組成物：

色素13	10ミリモル
ポリビニルブチラール樹脂（電気化学製デンカブチラール5000-A）	3g
トルエン	40cc
メチルエチルケトン	40cc
ポリイソシアネート（武田薬品製タケネートD110N）	0.2cc

次に上記色素13を表1に記載の他の色素に変えた以外は上記と同様にして、本発明の熱転写色素供与材料及び比較用熱転写色素供与材料(1-2)～(1-8)をそれぞれ作成した。

【0091】（熱転写受像材料の作成）支持体として厚み150μmの合成紙（王子油化製、YUPO-FPG

受像層用塗料組成物：

ポリエステル樹脂（東洋紡製バイロン-280）	22g
ポリイソシアネート（大日本インキ化学製KP-90）	4g
アミノ変性シリコーンオイル（信越シリコーン製KF-857）	0.5g
メチルエチルケトン	85cc
トルエン	85cc
シクロヘキサノン	15cc

【0092】上記のようにして得られた熱転写色素供与材料(1-1)～(1-11)と熱転写受像材料及とを、熱転写色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、パルス巾0.15～1.5ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層にシアンもしくはマゼンタ色の色素を像状に染着させたところ、

(表1)

熱転写色素供与材料	色素	最大濃度	熱堅牢性(%)	備考
1-1	13	2.5	90	本発明
1-2	14	2.6	91	"
1-3	15	2.3	90	"
1-4	16	2.2	89	"
1-5	17	2.6	94	"
1-6	18	2.4	91	"
1-7	19	2.2	90	"
1-8	20	2.1	98	"

明するが、発明の主旨を越えない限り、以下の具体例に限定されるものではない。

実施例1

（熱転写色素供与材料(1-1)の作成）支持体として裏面に耐熱滑性処理が施された厚さ6μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人製）を使用し、フィルムの表面上に下記組成の熱転写色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが1.5μmとなるように塗布形成し、熱転写色素供与材料(1-1)を作成した。

（熱転写受像材料の作成）支持体として厚み150μmの合成紙（王子油化製、YUPO-FPG）を用い、表面に下記組成物の受像層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが8μmとなるように塗布して熱転写受像材料を作成した。乾燥はドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオーブン中で30分間行った。

転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。次に、上記のようにして得られた記録済の各熱転写受像材料を7日間、60℃、ドライの条件で保存し、色像の安定性を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率（百分率）でその安定度を評価した。結果を表1に記した。

【0093】

55

56

1-9

a

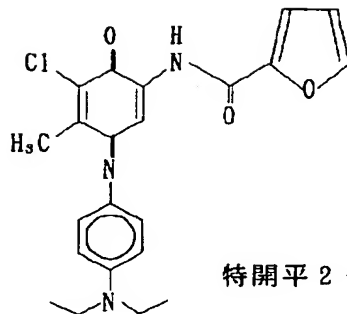
2.0

83

比較例

比較用色素 a  
【0094】

【化38】



色素 a

特開平 2-98492 号に記載の色素

【0095】表1から、本発明の色素は、転写濃度が高く、熱堅牢性が高いことがわかる。

## 【0096】実施例2

実施例1の熱転写色素供与層用塗料組成物の色素13に変えて、表2に示した色素を用いて、熱転写色素供与材料(2-1)~(2-5)を作成した。実施例1で作成した受像材料を用いて印字を行ったところ、いずれの場合も転写むらのない鮮明な画像記録が得られ、濃度が高かった。また光堅牢性も優れていた。

のポリビニルブチラール樹脂と色素に変えて、表3に示した樹脂と色素を用いて、熱転写色素供与材料(3-1)、(3-2)、(3-3)を作成した。実施例1と同様の受像材料を用いて印字を行ったところ、表3に示すように転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。また実施例1と同様に熱強制試験を行ったところ熱堅牢性も優れていた。

## 【0097】

(表2)

熱転写色素供与材料	色素
2-1	21
2-2	23
2-3	24
2-4	25
2-5	26

30

【0098】実施例1の熱転写色素供与層用塗料組成物  
(表3)

熱転写色素供与材料	樹脂	色素	熱堅牢性(残存率%)
3-1	エチルセルロース	13	91
3-2	酢酸酪酸セルロース	14	93
3-3	ポリサルホン	15	92

【0100】以下に、他の熱転写受像材料と本発明の上記熱転写色素供与材料との組合せについての実施例4~8を示す。

## 実施例4

(熱転写受像材料の作製) 支持体として厚み150μmの合成紙(王子油化製: YUPO-FPG-150)を

用い、表面に下記組成の受像層用塗料組成物を、ワイヤーコーティングにより乾燥時の厚みが10μmとなるように塗布して熱転写受像材料を作製した。乾燥はドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオープン中で30分間行った。

受像層用塗布組成物:

ポリエステル樹脂(TP220、日本合成化学製)	2.0g
アミノ変性シリコンオイル(信越シリコン製KF-857)	0.5g
エポキシ変性シリコンオイル(信越シリコン製KF-100T)	0.5g
メチルエチルケトン	8.5cc
トルエン	8.5cc

40

57

## シクロヘキサノン

【0101】実施例1および実施例2の本発明の色素を用いた熱転写色素供与材料と組み合わせて印字を行なったところ、鮮明な画像記録が得られた。また、光堅牢性も優れていた。

## 【0102】実施例5

(熱転写受像材料の作製) 200 μmの紙の両面にそれぞれ

受像層用塗料組成物：

ポリエステル樹脂 (TP220、日本合成化学製)	25 g
アミノ変性シリコンオイル (信越シリコン製 KF-857)	0.8 g
ポリイソシアネート (大日本インキ化学製 KP-90)	4 g
メチルエチルケトン	100 cc
トルエン	100 cc

実施例1と同様にして印字したところ、鮮明で濃度の高い画像記録が得られた。また、光堅牢性も優れていた。

## 【0103】実施例6

(熱転写受像材料の作製) 下記(A')の組成のゼラチ

(A')ゼラチン水溶液：

ゼラチン	2.3 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (5%水溶液)	20 cc
水	80 cc

(B')色素受容性ポリマー溶液：

ポリエステル樹脂 (東洋紡製バイロン300)	7.0 g
カルボキシ変性シリコンオイル (信越シリコン製 X-22-3710)	0.7 g
メチルエチルケトン	20 cc
トルエン	10 cc
トリフェニルフォスフェート	1.5 g

このようにして調製した分散物に、下記化33で表されるフッ素系界面活性剤(a)の0.5 gを水/メタノール(1:1)の混合溶媒10 ccに溶解した溶液を添加し、受像層用塗料組成物を得た。

## 【0104】

## 【化39】

フッ素界面活性剤(a)



【0105】この塗料組成物を、表面にコロナ放電した厚み150 μmの合成紙(王子油化製：YUPO-SGG-150)上にワイヤーバーコーティング法によりウェッジ膜厚75 μmとなるように塗布し、乾燥して、熱転写受像材料を得た。実施例1及び2の本発明の色素を用いた熱転写色素供与材料と上記熱転写受像材料を用いて、実施例1と同様に画像の記録を行った。得られた画像は濃度が高く、鮮明であり堅牢性も高かった。

## 【0106】実施例7

58

30 cc

それぞれ15 μm、25 μmの厚みにポリエチレンをラミネートしたレジコート紙を用意し、15 μm厚みのラミネートされた面に下記組成の受像層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングで乾燥厚み10 μmになるように塗布し、乾燥して熱転写受像材料を作製した。

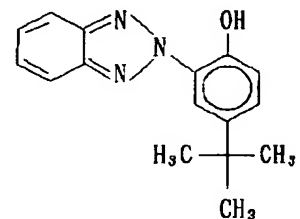
ン水溶液中に(B')の組成の色素受容性ポリマーの有機溶剤溶液をホモジナイザーで乳化分散し色素受容性物質のゼラチン分散液を調製した。

(熱転写受像材料の作製) 次の受像層用塗料組成物を用いて、実施例1と同様に、熱転写受像材料を作製した。受像層用塗料組成物：下記化34で表される紫外線吸収剤7 gを加える以外は、実施例1の受像層用塗料組成物と同じ組成である。

## 【0107】

## 【化40】

紫外線吸収剤



【0108】実施例1及び2の本発明の色素を用いた熱転写色素供与材料を用いて、実施例1と同様に印字したところ、鮮明で濃度の高い画像が得られた。堅牢性も実

40

50

施例 1 の受像材料を用いたときと比較して高くなっていた。

#### 【0109】実施例 8

実施例 1 の熱転写色素供与層用塗料組成物の色素 13 (10 ミリモル) に変えて、表 4 に示した 2 種の色素 (各 5 ミリモル) を用いて、熱転写色素供与材料 (8-1) ~ (8-17) を作成した。また、表 4 に示した 1 種の色素 (10 ミリモル) を用いて、熱転写色素供与材料 (8-18)、(8-19) を作成した。そして、作製した熱転写色素供与材料を用いて、実施例 1 の熱転写色素受像材料へ、実施例 1 の方法で色素の転写を行い、熱転写色素受像材料 (8-1) ~ (8-19) を作製し (表 4)

No.	色素受像材料	色 素	保存安定性	備 考
1	8-1	13 と a	○	本発明
2	8-2	13 と 14	○	〃
3	8-3	14 と a	○	〃
4	8-4	13 と 15	○	〃
5	8-5	16 と a	○	〃
6	8-6	17 と 15	○	〃
7	8-7	13 と b	○	〃
8	8-8	14 と c	○	〃
9	8-9	15 と e	○	〃
10	8-10	16 と f	○	〃
11	8-11	17 と g	○	〃
12	8-12	18 と h	○	〃
13	8-13	19 と i	○	〃
14	8-14	20 と k	○	〃
15	8-15	23 と l	○	〃
16	8-16	24 と m	○	〃
17	8-17	13	△	〃
18	8-18	15	△	〃
19	8-19	a	×	比較例

#### 【0111】

た。作成した熱転写色素受像材料の保存安定性を調べるために、60℃、ドライ条件のオープンで 1 週間保存し、熱安定性を試験した。評価基準は以下のとおりである。

○ : 色素の凝集・結晶化が顕微鏡で見ても、全く観察されない。

△ : 色素の凝集または結晶化が顕微鏡でわずかに観察される。

× : 一面に色素が凝集または結晶化しているのが目視で観察される。

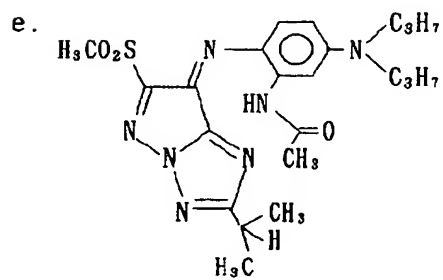
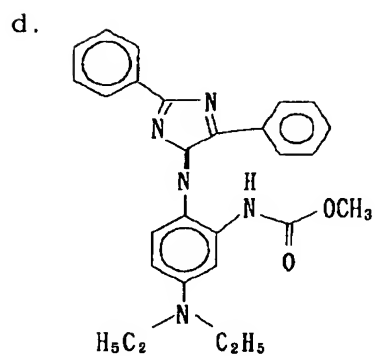
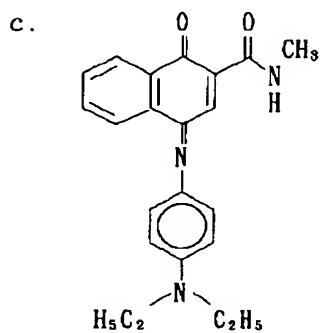
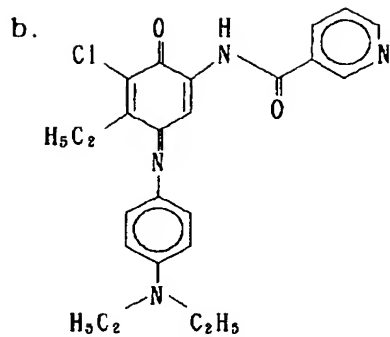
結果を表 4 に示した。

#### 【0110】

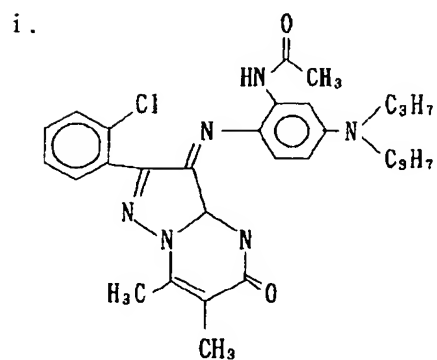
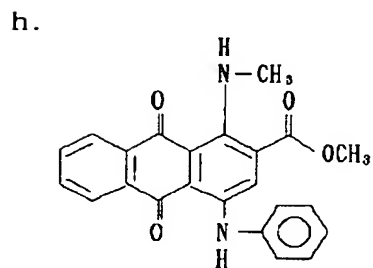
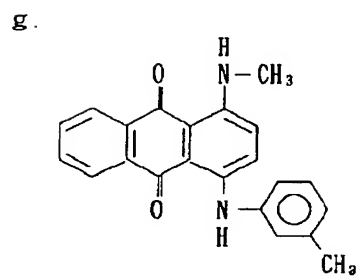
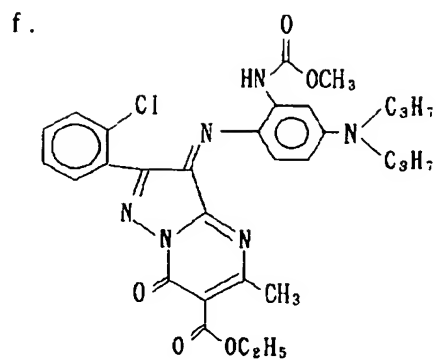
#### 【化 4 1】



61



62



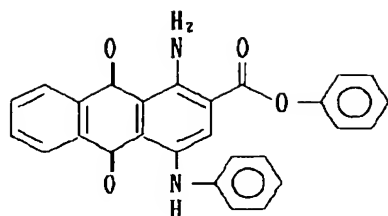
【0112】

【化42】

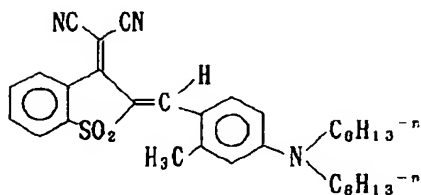
63

64

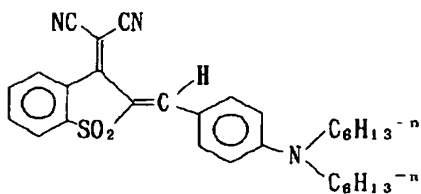
j.



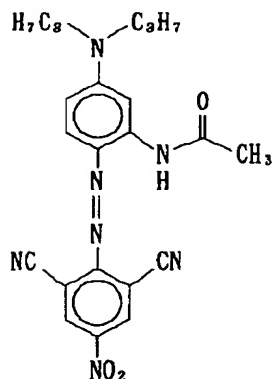
k.



l.



m.



【0113】表4からわかるように、本発明の色素は、一種で使用しても、比較用色素より画像の安定性が高い。そして本発明の色素は、一種で使用されるときよりも2種の色素を混合して使用する方が画像の安定性が高いことがわかる。また、一種で使用する画像の安定性が低い比較用色素も本発明の色素と混合して使用すると、画像の安定性が向上することがわかる。

【0114】

【発明の効果】本発明のピロールアゾメチン色素は、とくにシアン色素として吸収波形がシャープであり、色再現性の優れた画像を得、フィルター用としても性能が優れている。更に、ピロールアゾメチン色素は、熱堅牢性が高く画像の安定性、フィルターの安定性が向上する。ピロールアゾメチン色素は、熱転写用の色素として用いると、優れた転写性を示し、受像層中での安定性も優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色素1の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図2】本発明の色素2の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図3】本発明の色素4の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図4】本発明の色素5の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図5】本発明の色素6の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図6】本発明の色素28の酢酸エチル中での吸収特性である。

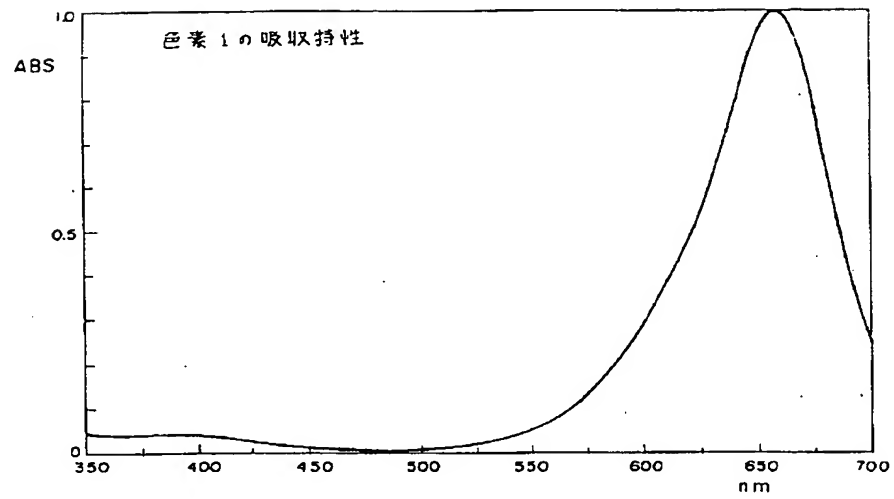
【図7】本発明の色素29の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図8】本発明の色素30の酢酸エチル中での吸収特性である。

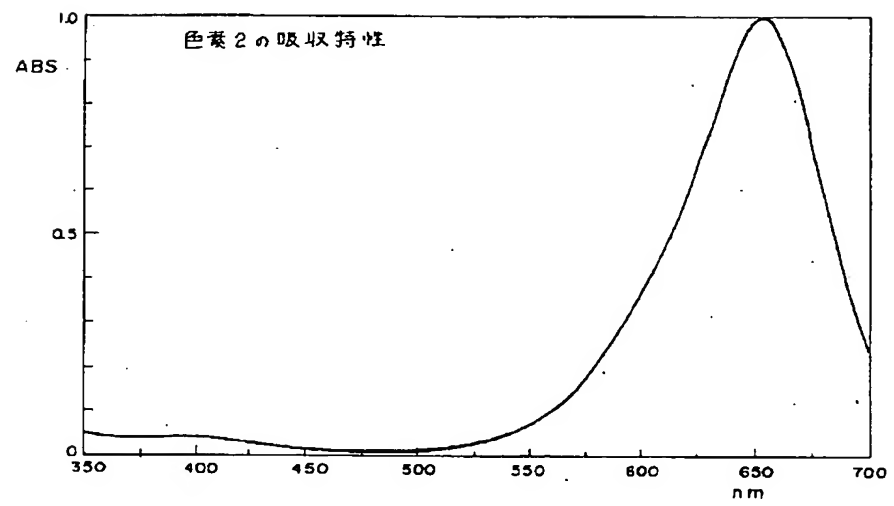
【図9】本発明の色素31の酢酸エチル中での吸収特性である。

【図10】比較用の色素aの酢酸エチル中での吸収特性である。

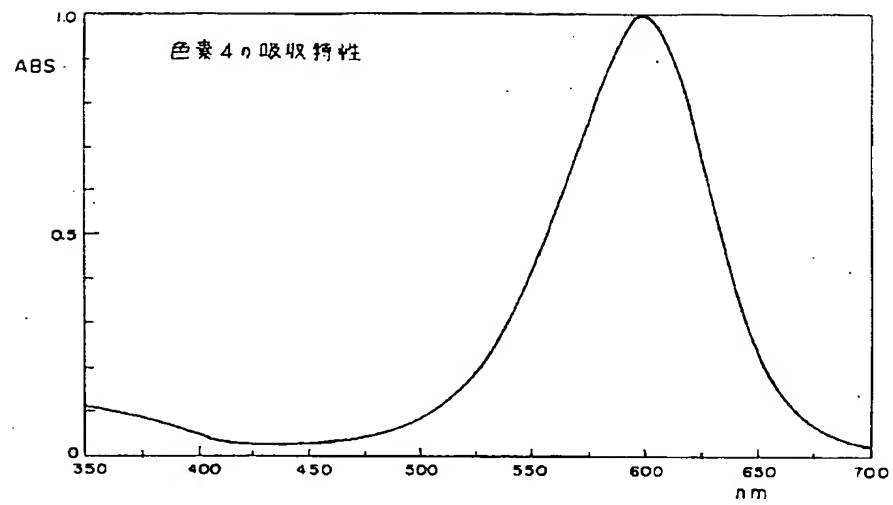
【図1】



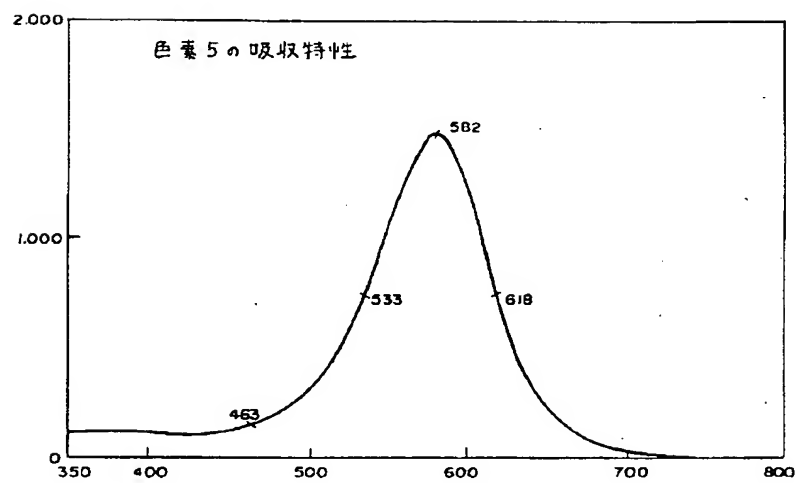
【図2】



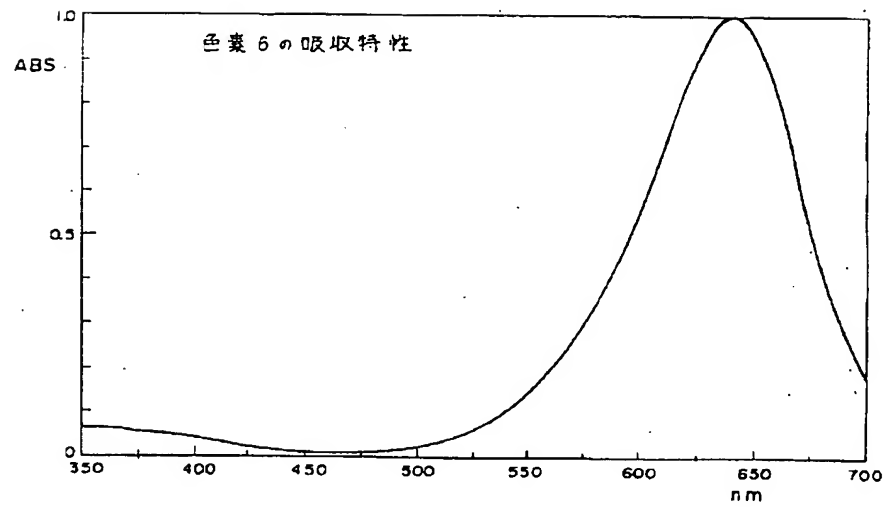
【図3】



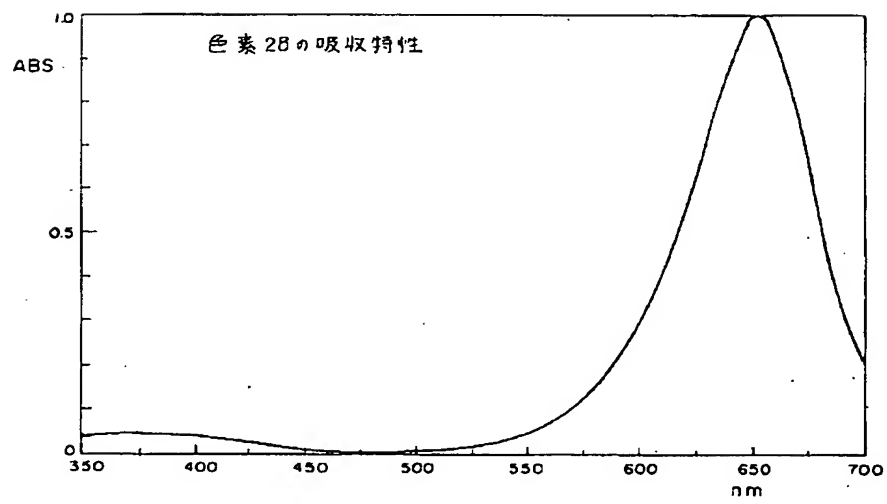
【図4】



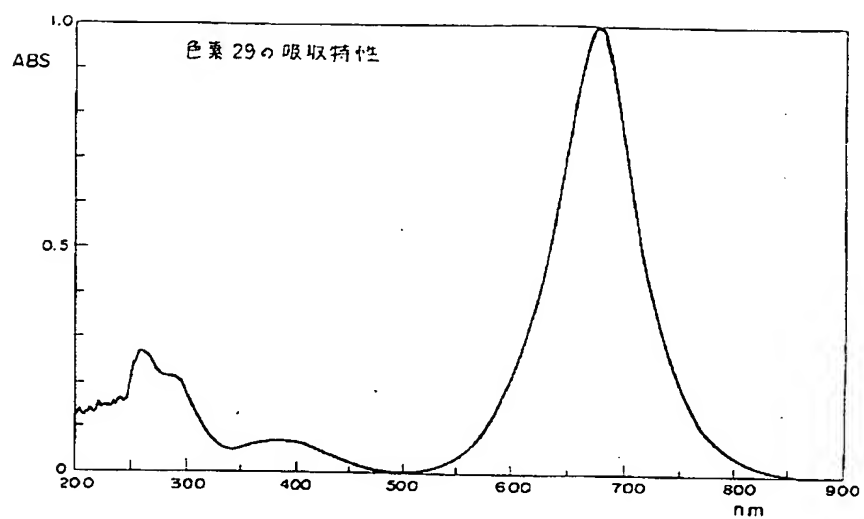
【図5】



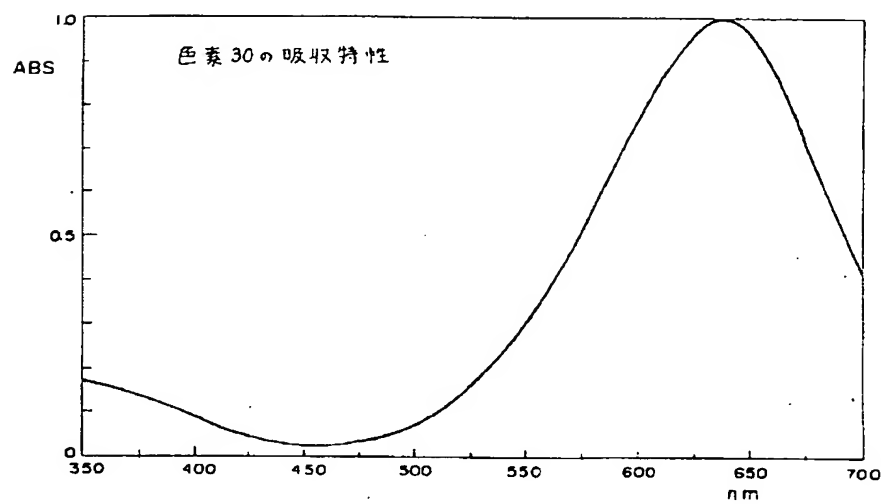
【図6】



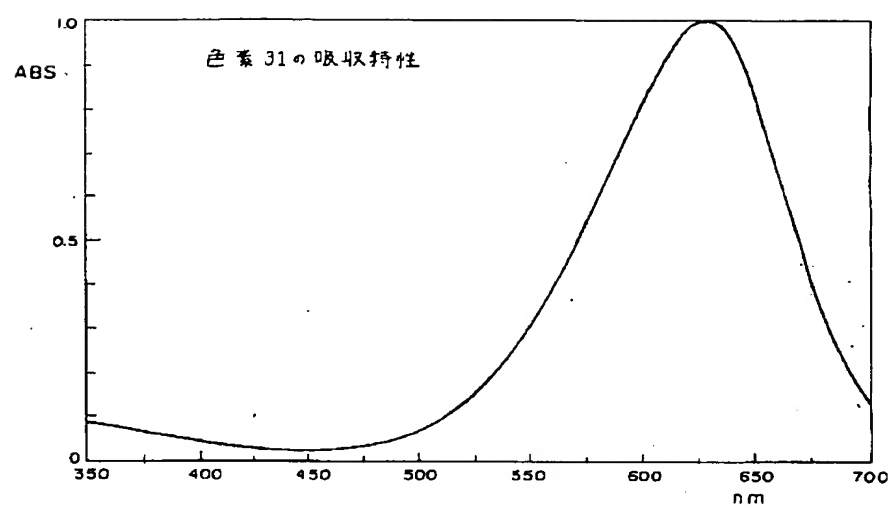
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

